

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- ① BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008932113

WPI Acc No: 1992-059382/ 199208

XRAM Acc No: C92-026755

XRPX Acc No: N92-044890

**Toner for developing electrostatic image - contg. resin grains contg. colourant and binder, and at least one of fluidising agent, lubricant or abrasive**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4001766	A	19920107				199208 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90101812 A 19900419

Abstract (Basic): JP 4001766 A

The toner contains resin grains contg. at least a colouring agent and a binding resin; and at least one of a fluidity-providing agent, lubricant, or abrasive material. The resin grain is spherical satisfying  $R/r = 1.00-1.20$  between the inscribed circle of radius (r) contacting at least three points and the circumscribed circle of radius (R). Irregularities are formed on the resin grain. The irregularities satisfy  $L = 1.01 - 2.001$  between the peripheral length (L) of the picture plane and the circumference (l) of the inscribed circle. The above applies to the picture plane of the grain. The colouring agent is e.g. carbon black, black iron oxide. The binding resin comprises a thermoplastic resin, polyester-based resin, or epoxy resin. The fluidity-providing agent comprises silicon oxide, aluminium oxide, titanium oxide, carbon black, carbon fluoride, polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, or fatty acid metal salt. The lubricant comprises; Polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, zinc stearate, aluminium stearate, polyolefin, or carbon fluoride powder. The abrasive material comprises inorganic metal oxide, nitride, carbide, sulphuric acid, or metal carbonate.

USE/ADVANTAGE - Used for developing an electrostatic image formed in electrophotography. The surface of the spherical grain forms irregularities, preventing various additive agents from a deterioration in durability. The obt'd. image has superior quality. The toner has no deterioration in performance after continuous application. 1a/1

Title Terms: TONER; DEVELOP; ELECTROSTATIC; IMAGE; CONTAIN; RESIN; GRAIN; CONTAIN; COLOUR; BIND; ONE; FLUIDISE; AGENT; LUBRICATE; ABRASION

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0210 0231 0232 0843 0947 1282 1288 2541 2806 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 04- 041 046 062 064 071 087 143 226 393 609 658 659 688 725 023  
023 084 094 128 128 254 280 280

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-1766

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月7日

G 03 G 9/087

7144-2H G 03 G 9/08 381

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑯ 特 願 平2-101812

⑰ 出 願 平2(1990)4月19日

⑱ 発 明 者	永 塚 貴 幸	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	森 裕 美	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑳ 発 明 者	中 村 達 哉	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉑ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
㉒ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

少なくとも着色剤と結着樹脂を含有する樹脂粒子と、添加剤として流動性付与剤、滑剤、研磨剤のうちの少なくとも一つを含む静電荷像現像用トナーに於て、前記樹脂粒子が、該樹脂粒子の投影面に対し、

① 少なくとも3点で接する半径  $r$  の内接円と半径  $R$  の外接円との間に、

$$1.00 < R/r \leq 1.20$$

の関係を満足する球形状粒子であり、且つ、

② 投影面の周辺長  $l$  と内接円の円周  $2\pi r$  との間に、

$$1.012 < l < 2.002$$

の関係を満足する凹凸が樹脂粒子上に形成されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は静電荷像現像用トナーに関し、詳しくは電子写真法に於て形成される静電荷像を現像するためのトナーに関する。

【従来の技術】

電子写真法とは米国特許第2,297,691号明細書等に記述されている如く、多数の方法が知られており、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電気的潜像を形成し、該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写部材にトナー画像を転写した後、加熱・圧力或は溶剤蒸気等により定着し複写物を得る方法である。又、トナーを用いて現像する方法、或いはトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案され、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。

近年、電子写真法に対し、高速複写化、高画質化が求められている。

一般にトナーを製造する方法としては、熱可塑性樹脂中に染・顔料等の着色剤、荷電制御剤等の

添加剤を溶解混合し、均一に分散した後、微粉碎装置、分級機により所望の粒径を有するトナーを製造する方法が知られている。

これら粉碎法によるトナーにおいては、一般に不定形をしている為、潜像に対し忠実な再現を行うにも限度があり、高画質化に対して不利であった。地砕法に於て高画質化をはかる為には、より小粒径に粉碎する必要がある。しかし、小粒径化により多くのエネルギーが必要に成ること、及びトナー収率が悪くなることなどの問題点があった。

これら不定形トナーに対し、球形トナーが提案されている。例えば、特公昭56-13945号公報では、溶解スプレー法により球形トナーを得る方法が、又、特公昭57-51676号公報では、不定形トナーに有機溶剤を少量添加し、冷却下攪拌処理を行うことにより球形トナーを得る方法が、更に、特公昭36-10231号公報をはじめ、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報等により重合法を用いた球形トナーを得る方法が開示されている。

本発明の目的は、かぶり、飛散のほとんど無いトナーを提供することにある。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

本発明の目的は、少なくとも着色剤と結着樹脂を含有する樹脂粒子と、添加剤として流動性付与剤、滑剤、研磨剤のうちの少なくとも一つを含む静電荷像現像用トナーに於て、前記樹脂粒子が、該樹脂粒子の投影面に対し、

①少なくとも3点で接する半径 $r$ の内接円と半径 $R$ の外接円との間に、

$$1.00 < R/r \leq 1.20$$

の関係を満足する球形状粒子であり、且つ、

②投影面の周辺長 $L$ と内接円の円周 $2\pi r$ との間に、

$$1.01L < L < 2.00L$$

の関係を満足する凹凸が樹脂粒子上に形成されていることを特徴とする静電荷像現像用トナーにより達成される。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者は、鋭意検討の結果、球形トナーに

る。

これら球形トナーはその形状が均一であり、並びやすいため、潜像に対して忠実に付着しやすい。特に潜像のエッジ部では、微小な乱れがなくなり、高画質になる。さらに、重合法により球形トナーを得た場合、粒子の小粒径化も容易であり、一層高画質化に適したものとなる。

しかしながら、球状トナーは、各種添加剤を添加してもその特性が劣化しやすく、耐久性が充分なトナーを得ることが困難であった。また、球状トナーは、感光体への付着力が強く転写工程後のトナークリーニングが不十分となりやすかった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、上述の如き問題を解決したトナーを提供するものである。

本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性、ハイライト階調性に優れたトナーを提供するものである。

本発明の目的は、長時間の使用で性能の変化の無いトナーを提供するものである。

各種添加剤を併用した場合の耐久劣化が、主にトナーの形状に起因することを見いだした。即ち、形状が球形であると接触面積が広く、例えば、トナー～トナー間、トナー～キャリア間、トナー～スリーブ間といったところで不定形トナーに比べ擦接され易く、その結果、トナー表面に付着し自由に動き得る添加剤がトナー表面に埋め込まれ固着されてしまい、その機能が著しく阻害され、耐久性が劣ってしまう。

以上のような知見に基き、さらに検討を加え本発明を得るに至った。即ち、トナーの表面に過度の凹凸をつけることにより、実質的な形状を変えことなく各種添加剤の耐久劣化を防止することができることを見いだした。しかも、本発明のトナーは、実質的には球状であるので、前述したように、高画質な画像が得られる。

本発明では添加剤として、流動性付与剤、滑剤、研磨剤のうちの少なくとも一つを使用する。

流動性付与剤を用いれば、トナーに働くファンデルワールス力が弱まり、トナーはクーロン力に

対してより忠実な挙動を示すようになる。その結果、トナー担持体から感光体上潜像へのトナーの移動が容易になり、高画像密度を得ることができる。また、潜像に対して忠実なので、カブリのない画像を得ることができる。さらに、流動性付与剤を用いることによって、トナー補給が行い易くなる。二成分現像剤の場合には、磁性粒子との混合性が良くなるので、トナーの付着も良好となる。

一般に、これらの流動性付与剤は、粒径が小さいほど、流動性付与能力が高い。

しかしながら、流動性付与剤は、球形トナーに用いた場合にはその粒径が小さいがゆえにトナー内部へ埋め込まれやすく、流動性付与効果を失いやすかった。

これに対して、本発明者は、実質的に球形であり、且つ凹凸を有する樹脂粒子と流動性付与剤を組み合わせることによって、流動性付与効果が劣化しにくいトナーとなることを見いだした。

また、本発明では、感光体上のトナークリーニ

ング補助のため、溶剤を用いる。高画質な画像を得るためにトナーを小粒径化するとトナークリーニングが困難となり、画像上にクリーニング不良として現れやすい。本発明ではトナーに微小な凹凸をつけたので、クリーニングが容易になる傾向にあるが、溶剤との併用で小粒径トナーの場合においてもクリーニングが容易となり、簡単なクリーニング装置でも適用可能となった。

また、本発明では、画質を劣化させないために、研磨剤を用いる。ここでいう画質の劣化とは、いわゆるフィルミングによる地汚れのことである。すなわち、定着性、耐オフセット性の改良のために樹脂中に含有させたワックス成分や、外添したシリカ微粉体などが耐久が進むにつれて、感光体表面に凹状に付着する現象が起こり、その付着に対応する部分の画像が、カブリや地汚れとなる現象である。

このようなフィルミング問題に対し、特開昭50-120631号公報で開示されているように、トナーに研磨剤を添加することで感光体表面を研磨し、

フィルミングを防止する手段が提案されている。また、研磨剤の添加は感光体のトナークリーニングを容易にする効果もある。

しかしながら、研磨剤は、上記流動性付与剤と同時に球形トナーに用いた場合には、トナーとの硬度差が大きすぎること及び比較的粒度が細かいことなどから、トナー内部へ埋没しやすく、研磨効果を失いやすかった。

これに対して、本発明者は、実質的に球形であり、且つ凹凸を有する樹脂粒子と研磨剤を組み台せることによって、研磨効果が劣化しにくいトナーとなることを見いだした。

また、トナーが実質的に球形であるので、鋭角な突起部分がなく、現像器中の損拌での微粉砕が生じにくい。その結果、微粉の増大によるカブリや、室内飛散も起こらない。

本発明によるトナーは実質的に球形で且つ表面に微小凹凸を有するが、このようなトナーを得る方法としては、例えば以下のような方法が挙げられる。

- 1) 湿式加熱処理法：球形粒子に対し、球形粒子よりも小さい粒子である子粒子を均一に付着させた後、液体中に分散させ加熱処理を行ない、球形粒子の表面に子粒子を固着させる。
- 2) トナー粒子重合時子粒子添加法：重合法によりトナー粒子を得る場合、あらかじめ子粒子をモノマー中に添加しておくか、又は重合過程に子粒子を添加し、(子粒子や分散系の物性をコントロールすることにより)子粒子をトナー表面に突出させた状態で、重合を完結させる。
- 3) メカノケミカル法：球形粒子と子粒子をメカノケミカル手法によりトナー粒子の表面に子粒子を固着させる。
- 4) 乾式加熱処理法：球形粒子と子粒子を混合後流動加熱炉中にて混合加熱を行い、球形粒子の表面に子粒子を固着させる。
- 5) 膨潤後乾燥法：トナー粒子をいったん溶剤に没入し膨潤させた後、加熱気流中若しくは減圧下に乾燥する。これにより、表面に“し

わ”が寄り凹凸が生じる。このとき併せて球形化処理を行っても良い。

- 6) 重合時溶媒除去法：重合法によりトナー粒子を得る場合、あらかじめ、単量体に可溶な溶媒を含有させておき、重合反応途中で、昇温などにより溶媒を除去する。このときの体積収縮により、表面に“しわ”が寄り凹凸が生じる。

上記1)・3)・4)の方法の中で用いた球形粒子としては、先に述べたような不定形トナーの球形化処理や重合法及び、溶融スプレー法によって得られる粒子が挙げられる。また、高画質化の点からトナー粒子に対して小粒径化が望まれているが、この要求を満たすうえで溶融スプレー法や重合法が適している。特に、水中で高剪断力下に油滴を粒子を得る重合法は小粒径化に適した方法である。

同じく、上記1)～4)の方法の中で用いた子粒子は、その粒径が球形粒子の $1/200 \sim 1/10$ 、好ましくは、 $1/100 \sim 1/10$ の範囲に含まれる粒子が良い。

$\delta$ より小さい凹凸がほとんどない筈になり、又、 $2.00\delta$ より大きいと、添加剤の粒径より細かい微小凹凸が数多く存在するか、または落差の大きい凹凸が存在することになる。このうち前者は、添加剤の劣化を防止することができない。また、後者は、実質的な形状が、不定形に近づき、高画質が得にくく、また、現像器中の微粉化も起こりやすくなる。

本発明におけるトナー粒子の投影面とは、電子顕微鏡を用い、少なくとも2000倍以上、好ましくは5000倍で粒子の輪郭に焦点を合わせて得た画像を意味し、さらにルーゼックス5000を用いて、第1図(a)に示すように内接円、外接円の半径 $r$ 、 $R$ を求め、また第1図(b)に示すように周辺長 $L$ を求めた。

このようなトナー画像、少なくとも50個、好ましくは100個以上について、 $R$ 、 $r$ 、 $L$ を測定し、過半数のトナーが請求範囲に含まれていることが好ましい。

本発明に用いられる流動性付与剤としては、樹

脂粒子などの無機化合物も用いることができるが、子粒子は、トナーの表面に存在し、トナーの帯電量に影響を与えるので、過度に帯電制御されているものが好ましい。

本発明におけるトナー粒子は先に述べたように実質的に球形であることが好ましく、トナー粒子の投影面に対し、少なくとも3点で接する半径 $r$ の内接円と半径 $R$ の外接円との間に、

$$1.00 < R/r \leq 1.20$$

の関係があることが好ましい。 $R/r$ が大きくなるとその形状は球形から離れる方向であり、1.20を越えると、球形トナーの特徴が現れなくなる。これら球形トナーの体積平均粒径は、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 12 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $4 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

更に、本発明においては、投影面の周辺長 $L$ と内接円の円周 $2\pi r$ との間に、

$$1.01\pi < L < 2.00\pi$$

の関係を満たすことが好ましい。周辺長 $L$ が $1.01$

脂粒子に添加することにより流動性が向上するものであれば、どのようなものでも使用可能である。以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなどの金属酸化物や、カーボンブラック、フッ化カーボンなどの無機化合物およびポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂粉末や、脂肪酸金属塩などの微粉末の1種または2種以上が用いられる。粒度が細かいものは本発明に適しているが、シリカ微粉末やアルミナ微粉末が細かい微末を得やすく好ましい。より好ましいのは、表面疎水化処理を行ったシリカ微粉末である。

本発明に用いられる滑剤としては、樹脂粉末の1種または2種以上が用いられる。以下に具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなどの脂肪酸金属

塩の粉末、ポリオレフィンの粉末、フッ化カーボンの粉末などが用いられる。

本発明に用いられる研磨剤としては、モース硬度3以上の無機金属酸化物、窒化物、炭化物、硫酸あるいは炭酸金属塩の1粒又は2粒以上が用いられる。以下に具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

$\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{CrO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HgO}$  等の金属酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  等の窒化物、 $\text{SiC}$  等の炭化物、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$  等の硫酸あるいは炭酸金属塩がある。

好ましくはモース硬度5以上の $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  (例えばミレーク、モレークT、ROX M-1の如き $\text{CeO}_2$ 及び希土類元素を有する粉体)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$  がよい。

又これら物質はシランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等のカップリング剤、シリコンオイル又はその他の有機化合物で表面処理をされていてもよい。

その他、C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ベーシックレッド1、C.I.モーダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー5、C.I.モーダントブルー7、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4、C.I.ベーシックグリーン6等の染料、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺紺、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンB、フクロシアニンブルー、

これら添加剤のうち流動性付与剤は、トナー粒子100重量部に対し、0.1～5重量部が用いられ、好ましくは、0.1～3重量部が用いられる。滑剤と研磨剤は各々、トナー粒子100重量部に対し、0.1～10重量部が用いられ、好ましくは0.1～5重量部が用いられる。

本発明の樹脂粒子は少なくとも着色剤と結合樹脂からなり、主たる結合樹脂としては、適当な熱可塑性樹脂、例えば、スチレン系樹脂、スチレン・アクリル酸エステル共重合体、スチレン・メタクリル酸共重合体、スチレンと他のビニル系モノマー (例えば、アクリロニトリル・ブタジエン等) との共重合体、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂等が単独又は併用して用いられる。これら結合樹脂の熱的性質としては、そのガラス転移点が30～80℃、好ましくは、40～60℃のものが耐ブロッキング性、定着性の点から好ましい。

本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、鉄黒

ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等の顔料がある。

又、トナーを磁性トナーとして用いる為に、磁性粉を含有せしめてもよい。このような磁性粉としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末若しくは、マグネタイト、フェライトなどの化合物がある。特に、重合法を用いてトナーを得る場合には、着色剤及び磁性体の持つ重合阻容性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻容のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。

又、熱ロール定着時の離型性をよくする目的で、トナー中に炭化水素系化合物等一般に離型剤として用いられているワックス類を配合しても良い。本発明に用いられるワックス類としては、パラフィン・ポリオレフィン系ワックス及び、これらの変性物、例えば、酸化物やグラフト処理物、他、高級脂肪酸、およびその金属塩、アミドワッ

クスなどがあげられる。これらワックスは現球法 (JIS K 2531) による軟化点が40~130℃、好ましくは50~120℃を有するものが望ましく、軟化点が40℃以下ではトナーの耐ブロッキング性及び保平性が不十分であり、130℃以上では離型性の効率が不十分となる。

本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー材料中に荷電制御剤を添加しておくことが望ましい。これら荷電制御剤としては、公知のものが用いられ、例えば、正荷電制御剤として、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、四級アンモニウム塩、アミン系及びポリアミン系化合物等が挙げられ、負荷電制御剤としては、サリチル酸系金属化合物、モノアゾ系染料金属化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

本発明における粒度分布測定について述べる。

測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェイス(日科儀

製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キャノン製)を接続し電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を0.5~50mg加える。

試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして100μmアパチャーを用いて2~40μmの粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

これら求めた体積平均分布、個数平均分布より、体積平均粒径を得る。

なお、実施例中の研磨剤の粒径については、コールターカウンターで粒度を測定することは困難である。本発明では、トナー表面でどのような大きさであるかが問題なので、電子顕微鏡を用いて詳細に測定する。すなわち、電子顕微鏡を用い、少なくとも2000倍以上、好ましくは5000倍以上

上のトナー表面写真を観察する。画像中の研磨剤の粒子、少なくとも100個以上、好ましくは500個以上について、粒径を測定し、体積平均径を求める。

#### 【実施例】

以下、実施例に基づき、本発明を詳細に説明する。なお部数はすべて重量部である。

#### 実施例1

##### (球形粒子の製造)

イオン交換水1200mlにγ-アミノプロピルトリメトキシシラン0.25gを加え、さらに親水性コロイダルシリカ5gを加え、70℃に加温しTK式ホモミキサーM型(特殊機化工業製)を用いて10,000rpmで15分間分散させた。さらに1/10N-HClを加え、系内pHを6とした。

スチレン	183部
2-エチルヘキシルアクリレート	17部
パラフィンワックス(m.p.155°F)	32部
C.I.ピグメントブルー15:3	8部
ジ-tert-ブチルサリチル酸の金属化合物	6部

上記処方の成分を容器中で70℃に加温し超音波分散機(10KHz, 200W)を用いて、溶解・分散して単量体混合物とした。さらに70℃に保持しながら、開始剤ジメチル2,2'-アソビスイソブチレート10部を加えて溶解し単量体組成物を調製した。

前記で得た分散液を入れた2ℓのフラスコ中に上記単量体組成物を投入し、窒素雰囲気下で、70℃でTK式ホモミキサーを用いて8500rpmで60分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後パドル攪拌器で攪拌しつつ70℃、20時間で重合した。重合反応終了後、反応生成物を冷却し、NaOHを加え、分散剤を溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより球形粒子を得た。

得られた球形粒子の粒径をコールターカウンター(アパチャー径100μm)で測定したところ、体積平均径9.0μmでシャープな粒度分布を有していた。

##### (樹脂微粒子の製造)

反応容器中にイオン交換水150部を入れ80℃に加熱し、さらに、攪拌下、スチレン/n-ブチルメ



タクリレート = 90/10 (wt/wt) のモノマー系 1 部と 10% 過硫酸アンモニウム水溶液 10 部を加え、さらに上記モノマー系 99 部を 3 時間かけて滴下し、次いで、メタクリル酸 10 部を滴下した後、1 時間混合を継続した。混合終了後、冷却し、水洗、濾過、乾燥を行ない。コールター N4 による体積平均径が 0.5  $\mu$ m の球形樹脂微粒子を得た。

#### (凹凸化処理)

上記球形粒子 50 部に、上記樹脂微粒子 5 部を加え、ヘンシェルミキサーにより分散混合せしめた。別途、正常電性親水性コロイダルシリカ 4 部をイオン交換水 600 部に分散させた。この分散媒系に、上記混合粒子系を添加し、オートクレーブで加熱攪拌下に固定化処理を行った (条件: 110℃, 1.2 kg/cm<sup>2</sup>, 30 分)。処理後、分散媒系を冷却し、さらにコロイダルシリカの除去処理を施した後、水洗、濾過、乾燥を行ない、凹凸化粒子 (R/r = 1.10, L/l = 1.30) を得た。

得られた凹凸化粒子 100 部に対して、BET 法による比表面積が 200 m<sup>2</sup>/g であり、ヘキサメチルジ

シラザンで酸水処理したシリカ微粉体 0.5 部を外添し、トナーとした。このトナー 8 部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア 92 部を混合し、現像剤とした。

このようにして得られた現像剤を用いて、キャノン製 CLC-500 にて、20000 枚のランニングテストを行った結果、画像濃度が、1.4 以上で、カブリもなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られ、トナークリーニング不良も発生せず、複写機内のトナー飛散も目立たなかった。

#### 比較例 1

##### (球形粒子)

造粒時のホモミキサーの条件を 7000 rpm とした以外は、実施例 1 と同様に行ったところ、体積平均径で 12.1  $\mu$ m でシャープな粒度分布を有する球形粒子を得た。

##### (樹脂微粒子)

メチルメタクリレート	100 部
イオン交換水	200 部
過硫酸カリウム	0.3 部

ラウリル硫酸ソーダ	1 部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	4 部

上記処方を窒素気流下、80℃ にて 4 時間攪拌し、乳化重合を行なった。さらにメタクリル酸 10 部を添加し、2 時間混合を継続した。混合終了後、冷却し、水洗、濾過、乾燥を施し、コールター N4 による体積平均径が 0.05  $\mu$ m の球形樹脂微粒子を得た。

#### (固定化処理)

上記球形粒子と樹脂微粒子を実施例 1 と同様に固定化処理を行い、粒子を得た。(R/r = 1.01, L/l = 1.005)

得られた粒子 100 部に対して、実施例 1 に用いたものと同じシリカ微粉体 0.5 部を外添し、トナーとした。このトナーを用いて実施例 1 と同様にランニングテストを行った結果、特に連続複写を行った時に画像濃度の低下が起こり、10000 枚の時点でトナークリーニング不良が発生し、徐々に程度が悪化したので 12000 枚でランニングを中止した。

#### 実施例 2

イオン交換水 1200 ml に γ-アミノプロピルトリメトキシシラン 0.25 g を加え、さらに親水性コロイダルシリカ 5 g を加え、70℃ に加温し TR ホモミキサー M 型 (特殊複化工業製) を用いて 10,000 rpm で 15 分間分散させた。さらに 1/10N-HCl を加え、系内 pH を 6 とした。

スチレン	183 部
2-エチルヘキシルアクリレート	17 部
パラフィンワックス (m. p. 155°F)	32 部
C. I. ピグメントイエロー 17	7 部
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (モル比 88:10:2, Mw = 58,000)	10 部

上記処方の成分を容器中で 70℃ に加温し超音波分散機を用いて、溶解・分散して単一体混合物とした後、

トルエン	60 部
開始剤 (ジメチル 2,2'-アゾビスイソブチレート)	10 部

を加えて溶解し単一体組成物を調製した。

前記で得た分散液を入れた2Lのフラスコ中に上記単口体組成物を投入し、窒素雰囲気下で、70℃でTK式ホモミキサーを用いて、9000rpmで10分間撹拌し、単口体組成物を造粒した。その後パドル撹拌器で撹拌しつつ、70℃で8時間重合反応を行わせ、次いで90℃に昇温することでトルエンを留出させた。90℃に1時間保ち、トルエンを完全に除去した後、反応生成物を冷却し、NaOHを加え、分散剤を溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより、粒子を得た。

得られた粒子の粒径をコールターカウンター(アパーチャー径100 $\mu$ m)で測定したところ、体積平均径7.5 $\mu$ mでシャープな粒度分布を有していた。また、粒子の表面は、陥没したような起伏を持つ不定形化していることが電子顕微鏡による観察で確認された。(R/r=1.15, L/l=1.35)

この不定形粒子100部に対して、BET法による比表面積が100m<sup>2</sup>/gであるアルミナ微粉体0.8部を外添し、トナーとした。このトナー8部に対し、アクリルコートされたフュライトキャリア92

部を混合し、現像剤とした。

このようにして得られた現像剤を用いて、キャノン社製CLC-500にて、20,000枚のランニングテストを行った結果、画像濃度が、1.4以上で、カブリもなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られ、トナークリーニング不良も発生しなかった。

### 実施例3

実施例1の単口体混合物処方方を以下のように代えたこと以外は実施例1と同様にして重合トナーを得た。

・ スチレン	170部
・ 2エチルヘキシルアクリレート	30部
・ 環化ゴム	20部
・ ジ-tert-ブチルサリチル酸の金属化合物	4部
・ 架橋剤 2,2ビス [4-(メタクリロキシ ・ ジエトキシ) フェニル] プロパン	3部
・ 疎水性磁性体	100部
・ 親水性磁性体	40部

疎水性磁性体は、親水性磁性体をチタンカップ

リング剤で処理したもの。

得られた粒子の粒径をコールターカウンター(アパーチャー径100 $\mu$ m)で測定したところ、体積平均径10.6 $\mu$ mでシャープな粒度分布を有していた。また、粒子の表面は、磁性体粒子が突起状に固着して凹凸を形成している(R/r=1.08, L/l=1.10)ことが電子顕微鏡観察で確認された。

この不定形粒子100部に対して、BET法による比表面積が150m<sup>2</sup>/gであり、ジメチルシリコンオイルで疎水化処理したシリカ微粉体0.6部を外添し、トナーとした。

このようにして得られたトナーを用いて、キャノン社製NP-6650にて、20000枚のランニングテストを行った結果、画像濃度が1.3以上で、カブリもなく、解像力の高い画像が安定して得られ、トナークリーニング不良も発生しなかった。

### 比較例2

実施例1の球形粒子の製造において、パラフィンワックスを加えずに行ったこと以外は同様にして、球形粒子を得た。この球形粒子をロールミル

で溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約1~2 $\mu$ m程度に粗粉砕した。次いでエアージェット方式による微粉砕機で微粉砕した。さらに、得られた微粉砕物を分級して、体積平均径8.1 $\mu$ mで、粒度分布の形状もほぼ実施例1と同じ粒子を得た。

得られた粒子を実施例1と同様にして現像剤とした。この現像剤を用いて、キャノン社製CLC-500にて20000枚のランニングテストを行った。なお評価用の画像は、CLC-500で未定着画像を得た後、外部定着機によって、良好な定着を行ったものである。その結果、画像濃度、カブリ、トナー飛散は問題がなかったが、画像の解像力がいずれの実施例に比べても、劣っていた。

### 比較例3

実施例1において、流動性付与剤であるシリカ微粉体を用いないことを除いては実施例1と同様に行ったところ、ランニング初期から画像濃度が1.0未満であり、カブリもひどく、画質が悪いので、1000枚でランニングを中止した。

実施例 4

実施例 1 で得られた凹凸化粒子 100 部に対して、ポリフッ化ビニリデン粉末 0.3 部と、疎水化処理したシリカ微粉体 0.6 部をあわせて、外添し、トナーとした。このトナー 8 部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア 92 部を混合し、現像剤とした。

このようにして得られた現像剤を用いて、キャノン社製 CLC-500 にて、20000 枚のランニングテストを行った結果、非常に解像力の高い画像が安定して得られ、トナークリーニング不良も発生せず、複写機内のトナー飛散も目立たなかった。

比較例 4

球形粒子と樹脂粒子との固定化処理により得られた比較例 1 の粒子 100 部に対して、実施例 4 に用いたものと同じ外添剤を外添し、トナーとした。このトナーを用いて実施例 1 と同様にランニングテストを行った結果、10000 枚の時点でトナークリーニング不良が発生し、徐々に程度が悪化したので 12000 枚でランニングを中止した。

得られ、トナークリーニング不良も発生しなかった。

実施例 7

実施例 1 で得られた凹凸化粒子 100 部に対して、体積平均径が  $0.30\mu\text{m}$  のチタン酸ストロンチウム 1.0 部と、疎水性シリカ微粉体 0.5 部をあわせて外添し、トナーとした。このトナー 8 部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア 92 部を混合し、現像剤とした。

このようにして得られた現像剤を用いて、キャノン社製 CLC-500 にて、30000 枚のランニングテストを行った結果、カブリのない、非常に解像力の高い画像が安定して得られた。

比較例 5

球形粒子と樹脂微粒子との固定化処理により得られた比較例 1 の粒子 100 部に対して、実施例 7 に用いたものと同じ外添剤を外添し、トナーとした。このトナーを用いて実施例 7 と同様にランニングテストを行った結果、10000 枚の時点でトナークリーニング不良が発生し始め、20000 枚の

実施例 5

実施例 2 で得た不定形粒子 100 部に対して、ポリテトラフルオロエチレン微粉体 0.3 部と疎水性シリカ微粉体 0.8 部をあわせて外添し、トナーとした。このトナー 8 部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア 92 部を混合し、現像剤とした。

このようにして得られた現像剤を用いて、キャノン社製 CLC-500 にて、20,000 枚のランニングテストを行った結果、非常に解像力の高い画像が安定して得られ、トナークリーニング不良も発生しなかった。

実施例 6

実施例 3 で得た不定形粒子 100 部に対して、フッ化カーボン粉末 0.2 部と、疎水化処理したシリカ微粉体 0.6 部をあわせて外添し、トナーとした。

このようにして得られたトナーを用いて、キャノン社製 NP-6650 にて、20000 枚のランニングテストを行った結果、解像力の高い画像が安定して

あたりから、画像に地汚れがみられるようになった。30000 枚の終了時点で感光体ドラムを調べたところ、地汚れに対応する部分に、低分子口の樹脂が付着していることが確認された。

実施例 8

実施例 2 の単口体混合物中のパラフィンワックス (m.p.  $155^{\circ}\text{F}$ ) 32 部を 40 部使用したほかは、実施例 2 と同様にして不定形粒子を得た。

この不定形粒子 100 部に対して、体積平均径が  $0.4\mu\text{m}$  の酸化セリウム 1.2 部と疎水性シリカ 0.5 部をあわせて外添し、トナーとした。このトナーを用いて実施例 1 と同様にランニングテストを行った結果、カブリのない非常に解像力の高い画像が安定して得られ、トナークリーニング不良も発生しなかった。

実施例 9

実施例 3 で得た不定形粒子 100 部に対して、体積平均径が  $0.15\mu\text{m}$  の窒化ケイ素粉末 1.0 部と、疎水化処理したシリカ微粉体 0.6 部をあわせて外添し、トナーとした。